



REC'D 03 JUL 2003	
WIPO	PCT

3

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Aktenzeichen:** 102 27 041.4

**Anmeldetag:** 17. Juni 2002

**Anmelder/Inhaber:** Wacker-Chemie GmbH, München/DE;  
Dow Corning Corp., Midland, Mich./US.  
Erstanmelder:  
Prof. Dr. Norbert Auner, Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Halosilanen

**Priorität:** 17.04.2002 DE 102 17 139.4

**IPC:** C 07 F, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Mai 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Dzierzon

Prof.Dr. Norbert Auner  
Marie-Curie-Str. 11  
60439 Frankfurt am Main

5

Anwaltsakte: Dn-2728

Düsseldorf, den 17.06.2002

10

### **Zusammenfassung**

15

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Halosilanen durch Umsetzung von Silicium mit einem Halogen oder einer Halogenverbindung beschrieben. Dabei wird das Silicium mit einer Gasatmosphäre des Halogens oder der Halogenverbindung kontaktiert und mit Mikrowellenenergie beaufschlagt. Auf diese Weise lassen sich Halosilane mit einem geringen Energieaufwand herstellen.

20

Prof.Dr. Norbert Auner  
Marie-Curie-Str. 11  
60439 Frankfurt am Main

Anwaltsakte: Dn-2728

Düsseldorf, den 17.06.2002

10.                   **Verfahren zur Herstellung von Halosilanen**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Halosilanen durch Umsetzung von Silicium mit einem Halogen oder einer Halogenverbindung.

15                   Ein wichtiger Vertreter der Halosilane ist das Siliciumtetrachlorid (Tetrachlorsilan), bei dem es sich um eine wasserhelle, farblose, leicht bewegliche, erstickend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit handelt. Siliciumtetrachlorid wird zur Herstellung von Siliconen, Silanen und Kieselsäureestern, zur Gewinnung von  $\text{SiO}_2$ , von sehr reinem Si sowie zur Oberflächenbehandlung von Polymeren und Metallen verwendet.

25                   Es ist bekannt, Siliciumtetrachlorid herzustellen, indem man ein Gemisch aus geglähter Kieselsäure und Kohle im Chlorstrom erhitzt oder Ferrosilicium in Gegenwart von SiC bei 500-1.000 °C chloriert.

30                   Ähnliche Verfahren finden zur Herstellung von weiteren Halosilanen Anwendung.

35                   Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Halosilanen anzugeben, das sich mit einem besonders geringen Energieeinsatz durchführen läßt.

5 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren der angegebenen Art dadurch gelöst, daß man das Silicium mit einer Gasatmosphäre des Halogens oder der Halogenverbindung kontaktiert und mit Mikrowellenenergie beaufschlagt.

10 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich gezeigt, daß das Silicium besser reagiert, je größer dessen Korngröße ist. So wird vorzugsweise erfindungsgemäß Silicium mit einer Korngröße von  $>70 \mu\text{m}$  verwendet.

15 Vorzugsweise wird kristallines, insbesondere grobkristallines, Silicium eingesetzt. Hierbei können auch Einkristalle, beispielsweise aus Wafer-Abfallstücken, eingesetzt werden. Dies schließt jedoch nicht aus, daß auch amorphes Silicium eingesetzt werden kann. Vorzugsweise wird dieses im Gemisch mit kristallinem Silicium verwendet, wobei sich besonders gute Reaktionsergebnisse gezeigt haben.

20 Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man Silicium in Verbindung mit einem Katalysator/Promotor ein. Derartige Katalysatoren/Promotoren sind vorzugsweise Metalle oder Metallverbindungen, insbesondere Kupfer.

25 Bei einer anderen Variante setzt man Silicium in Verbindung mit einer Mikrowellenenergie absorbierenden und thermische Energie auf Silicium übertragenden Substanz ein. Diese Substanz kann gleichzeitig als Katalysator/Promotor wirken.  
30 Eine solche Substanz ist beispielsweise Kupfer.

Mit derartigen Substanzen und/oder Katalysatoren/Promotoren läßt sich insbesondere amorphes Silicium oder Silicium mit einer relativ geringen Korngröße (beispielsweise unter  $70 \mu\text{m}$ ) umsetzen.  
35

Wenn man daher davon ausgeht, daß die Reaktionsfähigkeit des Siliciums beim erfindungsgemäßen Verfahren korngößenabhängig ist, wird vorzugsweise bei höheren Korngrößen, beispielsweise  $>70\text{ }\mu\text{m}$ , nur mit Silicium gearbeitet, während man bei geringeren Korngrößen zusätzlich entsprechende Substanzen einsetzt, die die Reaktion fördern (Katalysatoren, Promotoren, Mikrowellenenergie absorbierende Substanzen etc.).

10

Wie erwähnt, wird das Silicium zur Umsetzung mit einer Gasatmosphäre des Halogens oder der Halogenverbindung kontaktiert. Bevorzugt werden Gasatmosphären aus dem Halogen selbst oder Halogenwasserstoffverbindungen verwendet, wobei zur Herstellung von Siliciumtetrachlorid eine Chlor-Atmosphäre eingesetzt wird. Was die Halogenverbindungen anbelangt, so können auch Organohalogenverbindungen eingesetzt werden.

20

Damit die erfindungsgemäße Umsetzung kontinuierlich abläuft, wird vorzugsweise nicht-gepulste Mikrowellenenergie eingesetzt. Zur Erzeugung der gewünschten Mikrowellenenergie kann auf bekannte Mikrowellenöfen zurückgegriffen werden.

25

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispieles erläutert. Das Verfahren wurde im Labormaßstab durchgeführt.

30

Um normale Glasapparaturen und Inertgasmethoden drucklos verwenden zu können, wurde ein modifizierter Haushaltsmikrowellenofen verwendet. Der Sicherheitskäfig des Ofens wurde an drei Stellen mit Bohrungen versehen. Diese Bohrungen hatten einen Abstand von 10 cm, wobei die mittlere Bohrung zentrisch angeordnet wurde. Um zu gewährleisten,

35

daß die Apparatur immer im aktiven Bereich des Ofens lag, bildeten die Bohrungen eine Linie mit der Austrittsöffnung des Magnetrons. Die normale Drehung des Tellers wurde durch Verwendung einer Keramikfliese unterbunden, die keine Verbindung zur Antriebseinheit besaß.

Um eine Freisetzung von Energie in die Umgebung zu verhindern, wurden die drei Bohrlöcher jeweils mit Hilfe eines 12 cm langen Kupfertubus abgeschirmt. Die Länge des Tubus entsprach der Wellenlänge der verwendeten Frequenz von 2.450 MHz (etwa 12 cm), die für diese Öfen obligatorisch ist. Distanzstücke aus Laborglas ermöglichten den Anschluß von üblichem Laborequipment.

15 Es wurde ein Mikrowellenofen der Firma Panasonic (Modell  
NN-T251W) verwendet, der im Gegensatz zu Geräten anderer  
Hersteller bei reduzierter Leistung kontinuierlich ein-  
strahlte und nicht pulste.

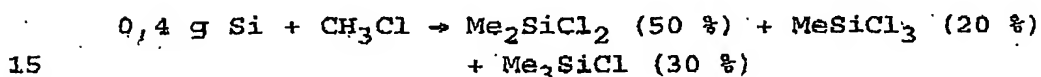
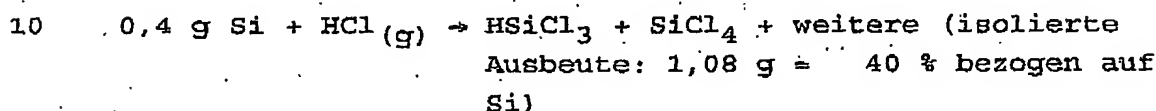
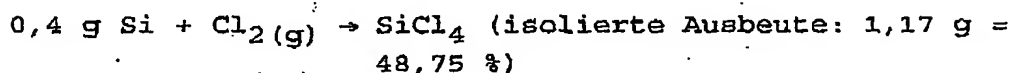
20 Im Mikrowellenofen wurde ein U-Rohr angeordnet. Im U-Rohr wurde eine abgewogene Menge Silicium auf einem etwas ausgehöhlten Schamottestein vorgelegt.

25 Zur Anwendung kam eine Charge von kristallinem Silicium mit  
einer Reinheit von 99,99 % und einer Korngröße von 70-400  
µm. Nach dem Evakuieren und Belüften mit einer N<sub>2</sub>-Atmo-  
sphäre wurde Cl<sub>2</sub>/HCl/CH<sub>3</sub>Cl durch die Apparatur geleitet.  
30 Das Gas durchströmte vorher noch eine Waschflasche mit  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz und wurde nach der Reaktion mittels einer Kühl-  
falle (N<sub>2</sub> fl.) ausgefroren.

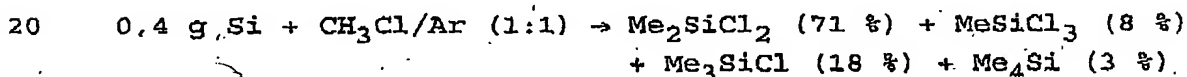
Nachdem die  $\text{Cl}_2/\text{HCl}/\text{CH}_3\text{Cl}$ -Atmosphäre um das Silicium herum  
aufgebaut worden war, wurde der Mikrowellenofen mit einer  
Leistung von 250 W eingeschaltet, und es wurde abgewartet,  
35 bis das Silicium unter Glühen weitgehend abreagiert hatte.

Dies erfolgte sowohl bei  $\text{Cl}_2$  als auch bei  $\text{HCl}$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  nach ca. 5 min. Das  $\text{Cl}_2/\text{HCl}/\text{CH}_3\text{Cl}$  wurde daraufhin durch  $\text{N}_2$  ersetzt, und die Kühlfalle wurde aufgetaut.

5 In den drei Fällen liefen folgende Reaktionen ab:



Durch Verdünnen des  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Gases mit Argongas läßt sich die Ausbeute an Dimethyldichlorsilan noch weiter erhöhen:



Daneben werden noch geringere Menge an  $\text{SiCl}_4$  nachgewiesen.

25 Durch die vorstehend beschriebene Reaktion mit Methylchlorid wird eine neue direkte Synthese zur Verfügung gestellt.

30 Als Halogenverbindung sind speziell ungesättigte Halogenkohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Vinylchlorid, Allylchlorid etc. sowie die entsprechenden Bromide verwendbar.

35 Aus Kostengründen kann man als Silicium auch Siliciumlegierungen, insbesondere Ferrosilicium, einsetzen. Ferrosilicium kann einen unterschiedlichen Fe-Gehalt aufweisen und sämtliche Partikelgrößen besitzen. Hierdurch wird eine we-

sentliche Kostenreduktion erreicht.

Der Einsatz von  $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HCl}$ - und  $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Cl}_2$ - sowie von  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$ -Gemischen führt zu unterschiedlichen SiH-haltigen Produkten:  $\text{MeHSiCl}_2$ ,  $\text{MeH}_2\text{SiCl}$ ,  $\text{H}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{Cl}_3\text{SiH}$ . Durch den Zusatz von  $\text{Cl}_2$  wird der Chlorgehalt erhöht. Eine Erhöhung von  $\text{HCl}$  führt zu einem höheren SiH-Gehalt. Allgemein ausgedrückt: Das Mischen von Reaktionsgasen, beispielsweise auch  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}/\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}/\text{CH}_3\text{Cl}$  bzw.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$ , führt zu einer unterschiedlichen Organosubstitution am Silicium.

Beispiel: 98,5 % Ferro-Si,  $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Ar}$  1:1

$\text{MeSiCl}_3$  6,4 %

$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  82 %

$\text{Me}_3\text{SiCl}$  11,6 %

Durch Verdoppelung der Ar-Menge läßt sich der  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ -Gehalt auf > 90 % steigern.



Prof. Dr. Norbert Auner,  
Marie-Curie-Str. 11  
60439 Frankfurt am Main

5

Anwaltsakte: Dn-2728

Düsseldorf, den 17.06.2002

10

### Patentansprüche

15

1. Verfahren zur Herstellung von Halosilanen durch Umsetzung von Silicium mit einem Halogen oder einer Halogenverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man Silicium mit einer Gasatmosphäre des Halogens oder der Halogenverbindung kontaktiert und mit Mikrowellenenergie beaufschlagt.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man kristallines, insbesondere grobkristallines, Silicium verwendet.

25

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man amorphes Silicium verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man amorphes Silicium im Gemisch mit kristallinem Silicium verwendet.

30

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man Silicium in Verbindung mit einem Katalysator/Promotor einsetzt.

35

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man Silicium in Verbindung

mit einer Mikrowellenenergie absorbierenden und thermische Energie auf Silicium übertragenden Substanz einsetzt.

- 5      7.    Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenverbindung Halogenwasserstoff verwendet.
- 10      8.    Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator/Promotor Metalle oder Metallverbindungen, insbesondere Cu, einsetzt.
- 15      9.    Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nicht-gepulste Mikrowellenenergie eingesetzt wird.
- 20      10.    Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man Silicium mit einer Korngröße von  $>70 \mu\text{m}$  verwendet.
- 25      11.    Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenverbindung Organohalogenverbindungen, insbesondere Alkyl- oder Arylhalogenide, speziell Methylchlorid, verwendet.
- 30      12.    Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Silicium Siliciumlegierungen, insbesondere Ferrosilicium, einsetzt.

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**